

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60141758 A**(43) Date of publication of application: **26.07.85**

(51) Int. Cl.

C08L 83/08**// C08G 77/40**(21) Application number: **58251952**(22) Date of filing: **28.12.83**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

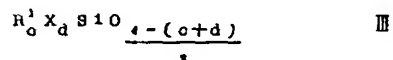
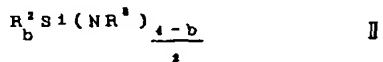
(72) Inventor: **ITO KUNIO**
KOSAKAI SHOHEI
HIDA YOSHIISA
OKINOSHIMA HIROSHIGE

(54) **CURABLE COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a silicone composition curable rapidly at room temperature giving a cured film having excellent adhesivity to substrates, and composed of a specific organosilazanesiloxane polymer and an organic solvent.

CONSTITUTION: An organosilazanesiloxane polymer having at least one each of the units of formula I and formula II (R^1 , R^2 and R^3 are H or univalent hydrocarbon group; a and b are 1, 2 or 3) in the molecule. The organosilazanesiloxane polymer and be produced by mixing an organopolysiloxane of formula III (R^1 is same as that of formulas I and II; X is halogen; $0 < c < 4$; $0 < d < 4$; $0 < c + d < 4$) and an organosilicon compound having at least one silicon-halogen bond in the molecule, and reacting the mixture with ammonia or a primary amine.



COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 特許公報 (B 2)

昭63-60071

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭公告 昭和63年(1988)11月22日
C 08 L 83/08	L R R	6609-4 J	
C 09 D 83/14	L R M	6609-4 J	
// C 08 G 3/82	P M M	7224-4 J	
	P M V	6609-4 J	発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 硬化性組成物

⑯特 願 昭58-251952

⑰公 開 昭60-141758

⑱出 願 昭58(1983)12月28日

⑲昭60(1985)7月26日

⑳発 明 者	伊 藤 邦 雄	群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
㉑発 明 者	小 堺 正 平	群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
㉒発 明 者	飛 田 喜 功	群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
㉓発 明 者	沖 之 島 弘 茂	群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
㉔出 願 人	信越化学工業株式会社	東京都千代田区大手町2丁目6番1号
㉕代 理 人	弁理士 山本 亮一	
審 査 官	市 川 信 郷	
㉖参考文献	特開 昭53-26834 (J P, A)	特公 昭29-6744 (J P, B 1)
	特公 昭40-15991 (J P, B 1)	特公 昭40-15992 (J P, B 1)

1

2

⑳特許請求の範囲

1 A 分子中に $R^1SiO_{4-\frac{a}{2}}$ 単位と、 R^2Si $(NR^3)_{\frac{a}{2}}$ 単位 (こゝに R^1 , R^2 , R^3 は水素原子または同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素基から選択される基、 a は1, 2, 3から選択される数) を少なくとも1個宛含有するオルガノシラザンシロキサンポリマー。

B 有機溶剤

とからなることを特徴とする硬化性組成物。

2 オルガノシラザンシロキサンポリマーが、

1 一般式 $R^1X_dSiO_{4-\frac{(c+d)}{2}}$

(こゝに R^1 は水素原子または同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素から選択される基、 X はハロゲン原子、 $0 < c < 4$ 、 $0 < d < 4$ 、 $0 < c + d < 4$) で示されるオルガノポリシロキサンの1種または2種以上と、

2 分子中に少なくとも1個のけい素ハロゲン結

合を有する有機けい素化合物の1種または2種以上

との混合物にアンモニアまたは第1級アミンを反応させて得られたものである特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

発明の詳細な説明

本発明は硬化性組成物、特に触媒の不存在下でも常温で速硬性を示し、基材との密着性のすぐれた硬化膜を与えるシリコン組成物に関するものである。

常温硬化性のシリコン組成物については、空気中の湿分によつて硬化するヒドロキシ末端ポリシロキサンにアシロキシシラン、アルコキシシラン、アシルオキシシラン、アミノシランなどの有機けい素化合物と硬化触媒とを組合せてなる室温硬化性シリコンゴム組成物などがよく知られており、また、硬化して硬い皮膜を与えるシリコンレジン系のものについてもシラノール基 (≡SiOH) 同志、またはシラノール基とアルコキシ

3

基(≡SiOR)とを金属の脂肪酸塩またはアミン系の触媒の存在下で縮合させるものが公知とされている。

しかし、この触媒を添加したものは保存安定性がわるくなるので、この触媒は使用直前に添加する必要があり、したがって2成分系のものとする必要があつて作業性がわるく、また触媒を使用しても硬化に長時間が必要で、短時間で硬化させるためには加熱が必要になるという不利があつた。

また、シリコン組成物の硬化反応については、けい素に結合したオレフィン基同志を過酸化水素系硬化触媒の存在下で重合させるもの、またけい素に結合したオレフィン基とけい素に結合した水素原子とを白金系触媒の存在下に付加反応させるものが知られているが、この前者の場合には加熱が必要であるし、後者については常温硬化性とするために2成分系として使用直前にこれらを混合しなければならないという不利があるし、また、いずれのものもその硬化物が基材との密着性の劣るものになり、これは速硬化性にすればする程その密着性がわるくなるという欠点があり、この対策としては基材面に予じめプライマーを塗布しておく必要があるという不利があつた。

本発明はこのような不利を解決したシリコン系の硬化組成物に関するものであり、これはA) 分子中に $R^1_nSiO_{4-\frac{n}{2}}$ 単位と $R^2Si(NR^3)_{3/2}$ 単位

(ここに R^1 , R^2 , R^3 は水素原子または同種あるいは異種の非置換または置換1価炭化水素基から選択される基、 n は1, 2, 3から選択される数)を少なくとも1個宛含有するオルガノシラザンシロキサンポリマー、B) 有機溶剤とからなることを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは常温で速硬化性を示し、基材との密着性もすぐれた硬化物を与える硬化性シリコン組成物について種々検討した結果、前記したようなオルガノシラザンシロキサンポリマーが触媒の不存在下でも常温で容易に硬化し、その硬化物がプライマーなどを塗布しなくても基材によく密着するという事を見出すと共に、このオルガノシラザンシロキサンポリマーがここに含有されるオルガノポリシロキサン構造を適宜に選択すればゴム状から硬いレジン状までの幅広い性

4

質の硬化物を得ることができることを確認して本発明を完成させた。

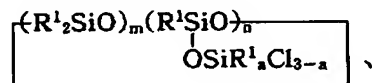
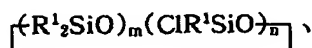
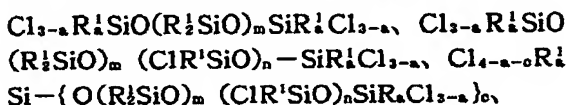
本発明の硬化性シリコン組成物を構成する主成分としてのオルガノシラザンシロキサンポリマ

5 ーは、前記したように一般式 $R^1_nSiO_{4-\frac{n}{2}}$ で示され、 R^1 が水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、さらにはこれらの基の炭素原子に結合する水素原子の1部または全部を塩素原子などのハロゲン原子、シアノ基などで置換した基などから選択される同種また異種の非置換または置換1価炭化水素基で、 n が1~3の整数とされるシロキサン単位と、一般式 $R^2Si(NR^3)_{3/2}$ で示され、この R^2 , R^3 が水素原子または上記した R^1 と同種または異種の非置換または置換1価炭化水素基から選択されるシラザン単位とを、その分子中に少なくとも1個宛含むものとされる。この種のオルガノシラザンシロキサンポリマーは

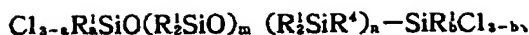
1) 一般式 $R^1_cX_dSiO_{4-\frac{(c+d)}{2}}$

(ここに R^1 は前記に同じ、 $0 < c < 4$, $0 < d < 4$, $0 < c + d < 4$) で示される。その分子中に少なくとも1個のけい素ハロゲン結合(≡SiX)を有するオルガノポリシロキサンと、2) 分子中に少なくとも1個のけい素ハロゲン結合を有する有機けい素化合物とを、有機溶剤の存在下でアンモニアまたは第1級アミンと反応させることによつて容易に得ることができる。

上記の反応において出発材とされる前記1)のオルガノポリシロキサンとしては次式

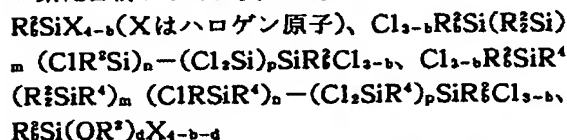


5



(式中の R^1 、 a は前記に同じ、 R^4 はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのアルキレン基、フェニレン基、メチルフェニルレン基などのアリレン基から選択される同種または異種の非置換または置換の2価炭化水素基、 $b=1\sim3$ の整数、 $C=1\sim4$ の整数で、 m 、 n 、 p は任意の正数)で示されるものが例示され、これはこれらの混合物であつてもよい。このオルガノポリシロキサンはオルガノ環状シロキサンとジクロロジメチルシラン、トリクロロメチルシラン、テトラクロロシランなどのようなオルガノクロロシランとの平衡重合化、オルガノハロシランの部分加水分解、けい素水素結合($\equiv\text{SiH}$)を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンの塩素化またはこれと塩素含有アルケニルシラン付加反応、あるいはアルケニル基含有ポリシロキサンへの塩素含有ハイドロシランの付加反応によつて製造することができる。

また、この反応に使用される前記2)の有機けい素化合物としては次の一般式



(R^2 、 R^4 、 b 、 m 、 n 、 p は前記に同じ、 $d=1\sim3$ 、 $b+d=1\sim2$)

などが例示され、これは上記した各種シランの混合物であつてもよい。これらの有機けい素化合物は例えばけい素水素結合($\equiv\text{SiH}$)を有するオルガノポリシランの塩素化、塩素含有アルケニルシランと $\equiv\text{SiH}$ 結合を有する塩素含有シランとの付加反応、あるいは塩素含有けい素化合物の部分アルコキシ化によつて製造することができる。

前記したオルガノシラザンシロキサンポリマーは上記した1)のオルガノポリシロキサンと2)の有機けい素化合物とを有機溶剤中でアンモニアまたはメチルアミン、エチルアミン、ブチルアミンなどの第1級アミンと反応させることによつて得られるが、この反応剤としては通常は合成の容易さからアンモニアとすることがよい。また、

6

こゝに使用する有機溶剤には特に制限はなく、アンモニアガス、第1級アミンに対して不活性であり、この反応で生成するオルガノシラザンシロキサンポリマーを溶解するものであればよく、これにはジクロロメタン、トリクロロエタン、メチレンクロライド、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが例示されるが、この量はこの反応で副生する塩化アンモニウムなどの量や反応中にゲル化が起らない範囲から適宜に選定すればよい。なお、この反応温度はこの反応が発熱反応であることから特に加熱する必要はなく、 $0\sim50^\circ\text{C}$ の範囲で行なうのが好ましい。また、この反応を実施する場合のオルガノポリシロキサンと有機けい化合物との混合比は特に限定されるものではなく、目的とするオルガノシラザンシロキサンポリマーの種類、性状に応じて広い範囲で変化させることができるが、この有機けい素化合物が比較的塩素含有量の高いものである場合には得られるオルガノシラザンシロキサンポリマーが加水分解性の高いシラザン結合の含有率の高いものになつて硬化速度の速いものになり、またオルガノポリシロキサンが塩素含有率の高いものであるときも得られるオルガノシラザンポリマーは硬化速度の速いものになる。なお、この反応に使用される上記した塩素含有オルガノポリシロキサン、有機けい素化合物を適宜に選択すればこゝに得られるオルガノシラジンシロキサンポリマーの構造を任意のものとすることができ、例えばこのオルガノポリシロキサンとして末端に塩素を含有する線状ポリシロキサンを使用すれば線状のポリシロキサン構造を主骨格とするオルガノシラザンシロキサンポリマーが得られる。

本発明の硬化性シリコーン組成物は上記のようにして得たオルガノシラザンシロキサンポリマーと有機溶剤とから構成されるが、この有機溶剤は主剤としてのオルガノシラジンシロキサンポリマーを溶解するものであれば特に制限はなく、これにはベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素化合物、ジクロロメタン、トリクロロエタン、メチレンクロライドなどの塩素化炭素水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン化合物など、またはそれらの混合

物が例示される。この有機溶剤の硬化性組成物中の含有量には特に制限がないが、これは主剤としてのオルガノシラザンシロキサンポリマーの構造、用途、塗膜の形成方法に応じて必要とされる粘度、形成される膜厚などから調節すればよい。また、この有機溶剤は前記した塩素含有オルガノポリシロキサンと塩素含有有機けい素化合物のアンモニアまたは第1級アミンとの反応時に添加される有機溶剤と同じものであつてもよく、この場合には反応終了後にこの有機溶剤量を調節するだけでよい。なお、この組成物には必要に応じそれがシラノール、アルコール、水分などのようにシラザン結合を分解するものでない限り、通常シリコン組成物に使用される各種の着色剤やその他の有機材料、充填剤などを添加して、これから得られる塗膜の性質を改善することもできる。

本発明の硬化性シリコン組成物は基材に塗布されたときに常温で迅速に硬化して塗膜を形成するが、これは各種の基材に容易に接着するという有利性を有しており、例えばシリコン組成物が比較的接着しやすいとされていたガラス、セラミック、アルミニウムなどは勿論のこと、従来プライマーなしでは容易に接着させることができなかった各種プラスチック類特にはポリカーボネート、アクリル樹脂や合成ゴム類にも室温で十分に密着するというすぐれた性能を示す。また、この塗膜は従来広く知られているシリコンの性質、すなわちすぐれた耐熱性、耐寒性、耐候性、電気絶縁性、離型性、防水性、その他の特性をもっているため、この組成物は耐熱絶縁被覆、離型被覆、防水被覆、耐摩耗性、防曇性、耐防汚性、染色性の被覆などを目的とする各種の用途に広く応用することができるし、さらには充填剤などの選択によつて導電被覆、熱伝導被覆などにも利用することができ、さらにはこれがすぐれた接着性を有することから各種無機、有機粉末のバインダーとして、また塗料のビヒクル材としても使用することができる。

なお、本発明の組成物は硬化時にアンモニア、アミン類を副生するが、これらは極めて揮散し易く、系外への除去も容易であるので特に問題ではなく、構造によつてはシラザン結合の1部がそのまま硬化膜中に残存することもあるが、これはシロキサン結合よりも耐熱性がすぐれているので障

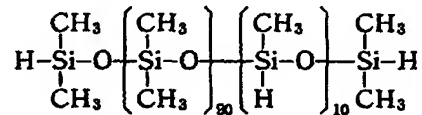
害となるものではない。

また、本発明の硬化性組成物は上記したように常温で速硬性を示すので特に硬化触媒の添加は必要としないけれども、硬化促進のために縮合触媒を添加することは任意であり、さらには硬化を促進するために加熱をしたり、紫外線、電子線などを照射したり、プラズマ処理をしてもよい。

つぎに本発明の実施例をあげる。

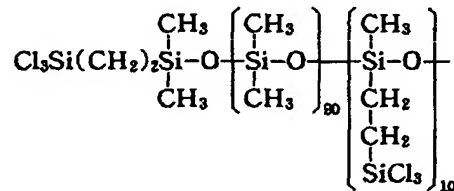
実施例 1

10 式

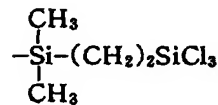


15 で示されるオルガノポリシロキサン36.9gビニルトリクロロシラン10.7gおよびトルエン30gとの混合物に、塩化白金酸の白金に対する2%アルコール溶液0.04gを加え、80℃で5時間攪拌下に反応させたところ、式

20



25

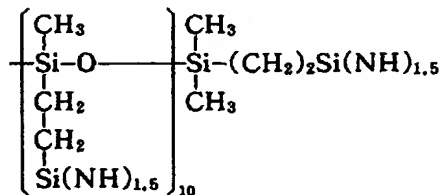
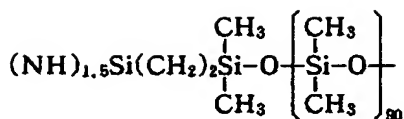


30 で示されるオルガノポリシロキサンを含む生成物が得られた。

つぎにこの生成物20.6重量%とメチルトリクロロシラン79.4重量%とを混合し、この40gと塩化メチレン400mlとを反応容器に仕込んで5℃に冷却し、冷却を続けながら20℃以下でこれにアンモニアガスを4時間接触させたところ、無色透明な溶液463gが得られたが、これは式

35

9



で示される単位0.25モル%、

〔CH₃Si(NH)_{1.5}〕単位99.75モル%からなるメチルシラザンシロキサンポリマーを含有するものであつた。

つぎに、この溶液に塩化メチレン量を80%に濃縮し、これをアルミニウム板、鋼板、アクリル樹脂板にワイヤーバーを用いて厚さ約10μmに塗布したところ、これは空气中で60分間後に硬化したので、さらに24時間放置後に、この硬化膜の物性をしらべたところ、これはマンドレル試験2mmφでもクラックが発生せず、ASTM3359による、いわゆるゴバン目テストも100/100で耐屈曲性、密着性にすぐれたものであつた。

実施例 2

テトラメチルトetraクロロシクロテトラシロキサン (ClCH₂SiO)₄53.7重量%、メチルトリクロロシラン17重量%、ジメチルジクロロシラン29.3重量%からなる混合物40gと塩化メチレン300mlとを反応容器に仕込んで5℃に冷却し、冷却を続けながら20℃以下でこの溶液にアンモニアガスを4時間接触させたのち、40~45℃に加熱して約30分間還流してこゝに溶解していた過剰のアンモニアを除去し、冷却後副生した塩化アンモニウムを汙別したところ無色透明な溶液395gが得られたので、これを分析したところ、このものは〔(CH₃)₂SiO(NH)_{0.5}〕単位62.5モル%、〔CH₃Si(NH)_{1.5}〕単位12.5モル%〔(CH₃)₂SiNH〕単位25モル%からなるメチルシラザンシロキサンポリマーであることが確認された。

つぎにこのメチルシラザンシロキサンポリマー溶液中の塩化メチレン濃度を80重量%に調節し、これを実施例1と同じ方法でアルミニウム板、鋼板、アクリル樹脂板に塗布したところ、これらは空气中で60分間後に完全に硬化したので、さらに

10

24時間放置後にこの硬化膜の物性をしらべたところ、これはマンドレル試験2mmφでもクラックが発生せず、ゴバン目試験も100/100で、耐屈曲性、密着性のすぐれたものであつた。

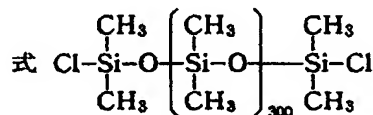
5 実施例 3

オクタメチルシクロテトラシロキサン59.2gとテトラクロロシラン17.0gとの混合物に、攪拌下20℃で窒化塩化リンのポリマー (PNCI₂)_nのテトラクロロエタン30重量%溶液1mlを加え、40℃で15時間攪拌下に反応させたところ、平均構造式が (Cl(Si(CH₃)₂O)₄)₂SiCl₂で示される塩素含有オルガノポリシロキサンが得られた。

つぎにこの塩素含有オルガノポリシロキサン16.3重量%とメチルトリクロロシラン83.7重量%とを混合し、この40gと塩化メチレン400mlとを反応容器に仕込み、実施例1と同じ方法でアンモニアガスと接触反応させたところ、無色透明な溶液470gが得られ、これは{(NH)_{0.5}(Si(CH₃)₂O)₄)₂SiNH単位25モル%、〔CH₃Si(NH)_{1.5}〕単位75モル%からなるメチルシラザンシロキサンポリマーを含有するものであつた。

つぎに、この溶液の塩化メチレン量を80重量%に濃縮調節し、これをアルミニウム板、鋼板、アクリル樹脂板に厚さ約10μmに塗布したところ、これは空气中で60分間後に硬化したので、さらに24時間放置後にこの硬化膜の物性をしらべたところ、これはマンドレル試験2mmφでもクラックが発生せず、ゴバン目試験も100/100で、耐屈曲性、密着性にすぐれたものであつた。

30 実施例 4



35 で示される末端塩素含有ジメチルポリシロキサン78.8重量%とメチルトリクロロシラン21.2重量%の混合物40gと塩化メチレン100mlとを反応容器に仕込んで5℃に冷却し、冷却を続けながら20℃以下でこの溶液にアンモニアガスを4時間接触させた。

ついで、これを40~45℃に加熱して約30分間還流してこゝに溶解している過剰のアンモニアを除去し、冷却後副生した塩化アンモニウムを汙別したところ、無色透明の溶液が170g得られたので、

11

これを分析したところ、このものは
[(CH₃)₂SiO]₈₀₀単位80モル%、

[CH₃Si(NH)_{1.5}]単位20モル%からなるメチルシラザンジメチルシロキサンポリマーであることが確認された。

つぎに、このようにして得られたメチルシラザンシロキサン溶液中の塩化メチレンをそれが80重量%となるように濃縮調節してから、これをアルミニウム板、鋼板、アクリル樹脂板にワイヤバーを用いて厚さ約10μmに塗布したところ、これらは空気中で120分間後に完全に硬化し、各基板上に密着したゴム状の硬化膜を形成したので、さらに24時間放置後にこの硬化膜の物性を試したところ、これらはいずれもゴバン目テストでクラス5（剝離なし）という結果を示し、このアルミニウ

12

ム板上の塗膜はウェザーメーター中に1000時間曝露したがこれには全く変色や劣化が認められなかった。

しかし、比較のために分子鎖両末端が水酸基で封鎖された平均重合度300のジメチルポリシロキサンオイル85部とメチルトリメトキシシラン15部との混合物に硬化触媒としてのジブチルすずジラウレート0.5部を配合した硬化性組成物を塩化メチレンで稀釈し、上記と同じアルミニウム板、鋼板、アクリル樹脂板に上記と同じように塗布したところ、このものは約8時間後にゴム状の硬化膜を形成したので、さらに24時間放置後に基材との密着性をしらべたところ、この硬化膜は基板に対する密着性がわるく、摩擦によつて簡単に基材から脱落した。